

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C07C 2/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53546  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01578 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 2000 (25.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 10 103.5 8. März 1999 (08.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAAS, Heiko [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). SCHWAB, Peter [DE/DE]; Krähhöhlenweg 23, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHÜTZ, Ralf [DE/DE]; Maulbron- ner Hof 35, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, D-67227 Frankenthal (DE). BROX, Wolfgang [DE/DE]; Im Grund 13, D-69118 Heidelberg (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR OLIGOMERIZING C<sub>6</sub> OLEFINS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON C<sub>6</sub>-OLEFINEN (57) Abstract The invention relates to a method for oligomerizing C<sub>6</sub> olefins by reacting a reaction mixture containing C<sub>6</sub> olefins on a fixed-bed catalyst containing nickel. According to the inventive method, the reaction taking place on the fixed-bed catalyst leads to the production of a maximum of 30 wt. % of oligomerized C<sub>6</sub> olefins with regard to the reaction mixture. (57) Zusammenfassung In einem Verfahren zur Oligomerisierung von C<sub>6</sub>-Olefinen durch Umsetzung eines C<sub>6</sub>-Olefins enthaltenden Reaktionsgemisches an einem Nickel enthaltenden Festbettkatalysator, wird die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C<sub>6</sub>-Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von maximal 30 Gew.-% gefahren.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolen	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

---

### Verfahren zur Oligomerisierung von C<sub>6</sub>-Olefinen

---

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von C<sub>6</sub>-Olefinen, insbesondere zur Herstellung von C<sub>12</sub>-Olefinen durch Dimerisierung.

- 10 Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sind bekannt. In der DE-A-43 39 713 ist ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen zu hochlinearen Oligomeren beschrieben. Dabei werden C<sub>2-6</sub>-Olefine an einem Festbettkatalysator bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur umgesetzt, wobei der eingesetzte Katalysator als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5  
15 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält.

- In der US 4,959,491 ist ein Verfahren zur Dimerisierung von C<sub>6</sub>-Olefinen zu C<sub>12</sub>-Olefinen beschrieben, die zur Herstellung von Tensiden eingesetzt werden  
20 können. Als Katalysatoren werden nickelhaltige Katalysatoren wie Hexafluoracetoacetylnickelcyclooctadien eingesetzt.

- In der DE-A- 39 14 817 ist ein Verfahren zur Oligomerisierung von C<sub>2-8</sub>-Olefinen beschrieben, wobei die Umsetzung an nickelausgetauschtem Montmorillonit,  
25 einem Nickel-Aluminium-Siliciumoxid-Katalysator oder mit Nickel imprägnierten Molekularsieben oder Zeolithen durchgeführt wird. Das eingesetzte Olefingemisch wird vor der katalytischen Umsetzung über ein Molekularsieb geleitet.

Die bekannten Verfahren weisen den Nachteil einer häufig zu geringen Katalysatorstandzeit auf. Der Katalysator wird insbesondere durch höhere Oligomere zugesetzt und verliert deshalb seine Aktivität.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Oligomerisierung von C<sub>6</sub>-Olefinen, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur  
10 Oligomerisierung von C<sub>6</sub>-Olefinen durch Umsetzung eines C<sub>6</sub>-Olefins enthaltenden Reaktionsgemisches an einem Nickel enthaltenden Festbettkatalysator, wobei die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C<sub>6</sub>-Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von maximal 30 Gew.-% gefahren wird.

15 Dabei wird die Umsetzung am Festbettkatalysator vorzugsweise mit einem Umsatz von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchgeführt. Die Oligomerisierung ist dabei vorzugsweise im wesentlichen eine Dimerisierung.

20 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die Deaktivierung des Katalysators vermieden werden kann und die Dimer-Selektivität erhöht werden kann, wenn der Umsatz am Katalysator im angegebenen Bereich liegt. Dabei kann das Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird es  
25 kontinuierlich in flüssiger Phase durchgeführt. Der Umsatz bezieht sich dann auf einen Durchgang des Reaktionsgemisches durch den Katalysator.

Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 bar durchgeführt.

30 Um einen hohen Gesamtumsatz im Verfahren zu erreichen, kann ein Teil des erhaltenen umgesetzten Reaktionsgemisches nach Abtrennung der Oligomeren in

die Umsetzung zurückgeführt werden. Durch Einstellung der rückgeführten Menge des Umsetzungsgemisches können sehr hohe Gesamtumsätze erreicht werden. Der Begriff „Oligomere“ beinhaltet auch Dimere und höhersiedende Verbindungen.

5

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen Gesamtumsatz von über 90% bei einer gleichzeitigen C<sub>12</sub>-Selektivität von über 80% zu verwirklichen. Durch die Einhaltung des erfindungsgemäßen Umsatzes am Katalysator selbst (bezogen auf den einmaligen Durchgang) werden die Lebensdauer und Standzeit  
10 des Katalysators stark erhöht, da die Bildung höhersiedender Verbindungen unterdrückt wird, die sich auf dem Katalysator ablagern und damit einen Aktivitätsrückgang bewirken können.

Erfindungsgemäß einsetzbare C<sub>6</sub>-Olefine können großtechnisch mittels Verfahren  
15 wie der Propylendimerisierung synthetisiert werden. Die wichtigsten industriell ausgeübten Propylendimerisierungsverfahren sind z.B. in A. Chauvel und G. Lefebvre, Petrochemical Process, Edition Technip (1989), S.183 bis 187 und F. Asinger, Die petrochemische Industrie, Akademier-Verlag (1971), S.278 bis 299 angegeben. Die Oligomerisierung wird großtechnisch entweder homogen- oder  
20 heterogenkatalytisch ausgeführt. Die heterogenen Katalysatoren, die zum Einsatz kommen können, sind z.B. in C.T. O'Connor et al., Catalysis Today Vol. 6 (1990), S.329 bis 349, aufgelistet.

Das – bezogen auf die produzierte Menge – wichtigste homogenkatalytische  
25 Verfahren ist das Dimerol-G-Verfahren von IFP. Es ist in Erdöl, Erdgas und Kohle, Heft 7/8, Juli/August 1990, S. 309 bis 315 eingehend beschrieben. Das mittels diesem Verfahren gewonnene Produkt (s.g. „Dimate“) hat folgende durchschnittliche Olefin-Zusammensetzung:

30	C <sub>3</sub> :	4 Gew.-%
	C <sub>6</sub> :	73 Gew.-%
	C <sub>9</sub> :	17 Gew.-%

C <sub>12</sub> :	4 Gew.-%
C <sub>15</sub> :	2 Gew.-%

Die C<sub>6</sub>-Fraktion setzt sich aus:

5		
	4-Methylpenten-1:	0,9 Gew.-%
	2,3-Dimethylbuten-1:	2,3 Gew.-%
	4-Methylpenten-2 cis:	3,1 Gew.-%
	4-Methylpenten-2 trans:	21,7 Gew.-%
10	2-Methylpenten-1:	5,0 Gew.-%
	Hexen-1:	0,3 Gew.-%
	Hexen-3 trans:	4,4 Gew.-%
	Hexen-3 cis:	0,7 Gew.-%
	Hexen-2 trans:	13,6 Gew.-%
15	2-Methylpenten-2:	39,2 Gew.-%
	Hexen-2 cis:	3,7 Gew.-%
	2,3-Dimethylbuten-2:	4,8 Gew.-%

zusammen.

20

Eine andere Quelle hinsichtlich C<sub>6</sub>-Olefinen bieten Metatheseverfahren.

Als Katalysatoren kommen allgemein an sich bekannte, eine geringe Verzweigung bewirkende, Nickel enthaltende Katalysatoren in Betracht, wie sie  
25 z.B. in Catalysis Today Vol. 6 (1990), S. 336 bis 338, DE-A 43 39 713, US 5,169,824, DD 2 73 055, DE-A-20 51 402, EP-A-0 202 670, Appl. Catal. 31 (1987), Seite 259-266, EP-A- 0 261 730, NL 8 500 459, DE-A-23 47 235, US 5,134,242, EP-A-0 329 305, US 5,146,030, US 5,073,658, US 5,113,034 und US 5,169,824 beschrieben sind.

30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Oligomerisierung in flüssiger Phase unter Verwendung der in DE-A 43 39 713 beschriebenen Katalysatoren durchgeführt.

5 Die dort beschriebenen Katalysatoren bestehen im wesentlichen aus Nickeloxid, Siliciumoxid, Titanoxid und/oder Zirkonoxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid mit einem Gehalt an Nickeloxid von 10 bis 70 Gew.-%, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid, erhältlich durch Fällung der Katalysatormasse bei pH  
10 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wäßrigen Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die Titanoxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern bei 350 bis 650°C.

Die Katalysatoren bestehen vorzugsweise im wesentlichen aus 10 bis 20 Gew.-%  
15 Titandioxid, 0 bis 10 Gew.-% Aluminiumoxid, 40 bis 60 Gew.-% Nickeloxid als Hauptbestandteil und als Aktivkomponente und als Rest Siliciumdioxid.

Speziell bevorzugte Katalysatoren haben die Zusammensetzung 50 Gew.-% NiO, 34 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 13 Gew.-% TiO<sub>2</sub>. Sie sind weitestgehend  
20 alkalifrei (Anteil an Na<sub>2</sub>O < 0,3 Gew.-%).

Die Katalysatoren sind bevorzugt in einem Festbett angeordnet und liegen deshalb in stückiger Form, z.B. in Form von Tabletten (5mm x 5mm, 5mm x 3mm, 3mm x 3mm), Ringen (7mm x 7mm x 3mm, 5mm x 5mm x 2mm, 5mm x 2mm x 2mm)  
25 oder Strängen (1,5mm-Durchmesser, 3mm-Durchmesser, 5mm-Durchmesser) vor.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so aus, daß man einen n-Hexen und/oder Methylpenten enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, bevorzugt  
30 in flüssiger Phase, über dem genannten Ni enthaltenden Katalysatoren umsetzt.

Geeignete  $C_6$ -Kohlenwasserstoffe sind z.B. Gemische mit folgender Zusammensetzung:

Paraffin: 10 bis 90 Gew.-%

Olefin: 10 bis 90 Gew.-%

5 wobei die Olefin-Fraktion folgende Zusammensetzung haben kann:

n-Hexene: vorzugsweise 0,1 bis 99,8 Gew.-%

Methylpentene: vorzugsweise 0,1 bis 99,8 Gew.-%

Dimethylbutene: vorzugsweise 0,1 bis 99,8 Gew.-%

10 Die eingesetzten Kohlenwasserstoffströme werden zweckmäßig in an sich aus der DE-A 39 14 817 bekannter Weise mit Hilfe eines Schutzbettes wie einem Molekularsieb, Aluminiumoxiden, aluminiumoxidhaltigen Feststoffen, Aluminiumphosphaten, Siliciumdioxiden, Kieselgur, Titandioxiden, Zirkoniumdioxiden, Phosphaten, kohlenstoffhaltigen Adsorbentien, Polymer-  
15 adsorbentien oder Mischungen davon von sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ethern durch Adsorption befreit.

Die Oligomerisierungsreaktion findet bei Temperaturen von 30 bis 300°C, vorzugsweise von 80 bis 250°C und insbesondere von 100 bis 200°C und einem  
20 Druck von 10 bis 300 bar, vorzugsweise von 15 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßig so ausgewählt, daß bei der eingestellten Temperatur das Einsatzgemisch flüssig vorliegt. Der Reaktor ist in der Regel ein mit dem Katalysator beschickter zylindrischer Reaktor bzw. Schachtofen, der von dem flüssigen Reaktionsgemisch von oben nach unten  
25 durchströmt wird. Nach dem Verlassen der ein- oder mehrstufigen Reaktionszone werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen getrennt (z.B. destillativ) und (letztere) vollständig oder zum größten Teil zurückgeführt (ein gewisser Purge zum Ausschleusen von Inerten, z.B. Hexan, ist jedoch immer notwendig).

30

Eine Besonderheit der erfindungsgemäßen Reaktionsführung besteht in der Möglichkeit, das Verfahren in einem Schachtofen adiabatisch auszuüben, da die



Wärmetönung im Reaktor durch das Verdünnen der Hexene mit dem zurückgeführten Strom durch Wahl der Menge und Temperatur dieses Stromes beliebig kontrolliert werden kann. Die adiabatische Fahrweise führt im Vergleich zu einem isotherm beschriebenen Verfahren zu einem beträchtlichen Herabsetzen  
5 der Apparate-Investitionskosten.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann das Einsatzgemisch vor der Umsetzung in einer Kolonne (K) zur Trennung von C<sub>6</sub>-Olefinen und Oligomeren (C<sub>7</sub>+-Kohlenwasserstoffe) fraktioniert werden, die C<sub>6</sub>-Olefine in die Umsetzung  
10 (C1) geführt werden, das umgesetzte Gemisch in die Kolonne (K1) zurückgeführt werden und die Oligomere (C<sub>7</sub>+-Kohlenwasserstoffe) ausgeschleust werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das umgesetzte Gemisch nach der Umsetzung in einer Kolonne (K1) zur Trennung von C<sub>6</sub>-Olefinen und Oligomeren  
15 fraktioniert werden, die C<sub>6</sub>-Olefine in die Umsetzung (C1) zurückgeführt werden, und die Oligomere ausgeschleust werden.

Die beiden vorstehend genannten Verfahren sind in der beigefügten  
20 Zeichnung in Figur 1a) und b) schematisch abgebildet.

Dabei bedeuten die Bezugszeichen folgendes:

25 F1: Schutzbett

C1: Reaktor

K1: Kolonne

30 F: Feed

P: Purge

D: Destillat

S: Sumpf

5

Das Schutzbett (F1) dient dabei zur Entfernung von Katalysator-Giften (im wesentlichen S-N-O-haltige Kohlenwasserstoffe).

Die Auftrennung der Oligomeren erfolgt in an sich bekannter Weise durch  
10 fraktionierte Destillation zur Abtrennung der gewünschten Dodecene. Die  
schwefelfreie  $C_{13}+$ -Fraktion zeigt einen hohen Blend-Wert hinsichtlich  
Beimischung in das Dieselmotortreibstoff-Pool. Besonders bevorzugt ist der Einsatz  
dieser  $C_{13}+$ -Fraktion als Dieselmotortreibstoff-Mischkomponente, nachdem die Olefine  
15 durch eine Hydrierung zu Paraffinen umgesetzt wurden. Aus dieser Maßnahme  
ergibt sich eine Erhöhung der Cetanzahl, die für die Eigenschaften dieses  
Dieselmotortreibstoffes maßgebend ist. Zur Hydrierung kommen alle im Stand der  
Technik bekannten Verfahren in Frage.

Die aus der Hexendimerisierung gewonnenen Dodecene können zu Tensiden  
20 weiterverarbeitet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren näher.

### Beispiele

25

Die Versuchsanlage umfaßt folgende Anlagenteile (Verfahrensschema gemäß  
Fig.1):

- Adsorber zur Entfernung von Katalysatorgiften (F1, Volumen: ca. 50l)
- 30 • Adiabatischer Reaktor (C1, Volumen: ca. 40l, Länge: 8m, Durchmesser:  
80mm)

Destillationskolonne (K1) zur Trennung von unumgesetzten C<sub>6</sub>-Olefinen und den gebildeten Oligomeren [C<sub>12</sub>].

Als Katalysator diene ein Material, das gemäß DE-A 43 39 713 zu 5 mm x 5 mm Tabletten hergestellt wurde. Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten: 50 Gew.-% NiO, 13 Gew.-% TiO<sub>2</sub>, 34 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Als Adsorber diene ein hochoberflächiges Aluminiumoxid wie Selexsorb® von Alcoa.

### Beispiel 1

Als Einsatzgemisch wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch mit folgender Zusammensetzung verwendet:

C <sub>3</sub> :	4 Gew.-%
C <sub>6</sub> :	73 Gew.-%
C <sub>9</sub> :	17 Gew.-%
C <sub>12</sub> :	4 Gew.-%
C <sub>15</sub> +	2 Gew.-%

Die C<sub>6</sub>-Fraktion setzt sich aus:

4-Methylpenten-1:	0,9 Gew.-%
2,3-Dimethylbuten-1:	2,3 Gew.-%
4-Methylpenten-2 cis:	3,1 Gew.-%
4-Methylpenten-2 trans:	21,7 Gew.-%
2-Methylpenten-1:	5,0 Gew.-%
Hexen-1:	0,3 Gew.-%
Hexen-3 trans:	4,4 Gew.-%
Hexen-3 cis:	0,7 Gew.-%

Hexen-2 trans:	13,6 Gew.-%
2-Methylpenten-2:	39,2 Gew.-%
Hexen-2 cis:	3,7 Gew.-%
2,3-Dimethylbuten-2:	4,8 Gew.-%

5

zusammen.

Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde mit einer Rate von 5,1 kg/h in die Kolonne K1 eingeleitet (Abb.1). Folgende Bedingungen wurden in der Versuchsanlage

10 eingestellt:

<u>Adsorptionsteil:</u>	
Druck (bar)	15
Temperatur (°C)	35
Durchsatz (kg/h)	18,8
<u>Syntheseteil:</u>	
Katalysatormenge (kg)	25
Druck (bar)	15
Eintrittstemperatur (°C)	100
Austrittstemperatur (°C)	139
Durchsatz (kg/h)	18,8
<u>Destillationsteil:</u>	
Druck (bar)	1
Temperatur – Kopf (°C)	35
Temperatur – Sumpf (°C)	185
Einsatzmenge (kg/h)	23,9
Destillat (kg/h)	19,0
Purge (kg/h)	0,2
Sumpf (kg/h)	4,9

Folgendes Ergebnis wurde erzielt:

Zusammensetzung

Strom	C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>15+</sub>	Summe C <sub>9+</sub>
Einsatzgemisch K1 =Reaktorausstrag	1,7	78,1	3,7	13,4	3,1	20,2
Destillat K1	2,1	97,9	<0,1	<0,1	<0,1	-
Sumpf K1	<0,1	0,4	17,7	64,7	17,2	99,6

Daraus ergibt sich ein C<sub>6</sub>-Olefin- Umsatz von 94,7% und eine C<sub>12</sub>-Selektivität von 83,6% (bezogen auf die umgesetzten C<sub>6</sub>-Olefine).

## Beispiel 2

Als Einsatzgemisch wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch mit folgender Zusammensetzung verwendet:

C <sub>5</sub> :	0,1 Gew.-%
C <sub>6</sub> :	98,7 Gew.-%
C <sub>7</sub> :	1,2 Gew.-%

Die C<sub>6</sub>-Fraktion setzt sich aus:

4-Methylpenten-1:	<0,1 Gew.-%
2,3-Dimethylbuten-1:	<0,1 Gew.-%
4-Methylpenten-2 cis:	<0,1 Gew.-%
4-Methylpenten-2 trans:	<0,1 Gew.-%
2-Methylpenten-1:	<0,1 Gew.-%
Hexen-1:	<0,1 Gew.-%

	Hexen-3 trans:	90 Gew.-%
	Hexen-3 cis:	10 Gew.-%
	Hexen-2 trans:	<0,1 Gew.-%
	Hexen-2 cis:	<0,1 Gew.-%
5	2-Methylpenten-2:	<0,1 Gew.-%
	2,3-Dimethylbuten-2:	<0,1 Gew.-%

zusammen.

- 10 Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde mit einer Rate von 3,20 kg/h in den Filter F1 eingeleitet (Abb.2). Folgende Bedingungen wurden in der Versuchsanlage eingestellt:

<u>Adsorptionsteil:</u>	
Druck (bar)	10
Temperatur (°C)	35
Durchsatz (kg/h)	3,20
<u>Syntheseteil:</u>	
Katalysatormenge (kg)	25
Druck (bar)	10
Eintrittstemperatur (°C)	100
Austrittstemperatur (°C)	133
Durchsatz (kg/h)	15,75
<u>Destillationsteil:</u>	
Druck (bar)	1
Temperatur – Kopf (°C)	45
Temperatur – Sumpf (°C)	182
Einsatzmenge (kg/h)	15,75
Destillat (kg/h)	12,60
Purge (kg/h)	0,05
Sumpf (kg/h)	3,15

Folgendes Ergebnis wurde erzielt:

Zusammensetzung

Strom	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7-11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13+</sub>	Summe C <sub>7+</sub>
Einsatzgemisch K1 =Reaktorausstrag	<0,1	80,6	0,4	15,7	3,3	19,4
Destillat K1	0,1	99,9	<0,1	<0,1	<0,1	-
Sumpf K1	<0,1	0,4	1,3	81,2	17,1	99,6

5

Daraus ergibt sich ein C<sub>6</sub>-Olefin- Umsatz von 98,4% und eine C<sub>12</sub>-Selektivität von 82,6% (bezogen auf die umgesetzten C<sub>6</sub>-Olefine).

### Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Oligomerisierung von C<sub>6</sub>-Olefinen durch Umsetzung eines C<sub>6</sub>-Olefins enthaltenden Reaktionsgemisches an einem Nickel enthaltenden Festbettkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C<sub>6</sub>-Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von maximal 30 Gew.-%  
10 gefahren wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C<sub>6</sub>-Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von 10 bis 30 Gew.-% gefahren wird.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomerisierung im wesentlichen eine Dimerisierung ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 der Nickel enthaltende Festbettkatalysator als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Druck im Bereich von 10 bis 300 bar und einer Temperatur im Bereich von 30 bis 300 °C durchgeführt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich in flüssiger Phase durchgeführt wird.



7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Schachtofen adiabatisch durchgeführt wird und ein Teil des umgesetzten Gemisches in die Umsetzung zurückgeführt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzgemisch vor der Umsetzung in einer Kolonne zur Trennung von C<sub>6</sub>-Olefinen und Oligomeren fraktioniert wird, die C<sub>6</sub>-Olefine in die Umsetzung geführt werden, das umgesetzte Gemisch in die Kolonne zurückgeführt wird und die Oligomere (C<sub>7+</sub>-Kohlenwasserstoffe)  
10 ausgeschleust werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das umgesetzte Gemisch nach der Umsetzung in einer Kolonne zur Trennung von C<sub>6</sub>-Olefinen und Oligomeren fraktioniert wird, die C<sub>6</sub>-  
15 Olefine in die Umsetzung zurückgeführt werden und die Oligomere ausgeschleust werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch vor der Umsetzung über ein Schutzbett geführt  
20 wird.

FIG.1A

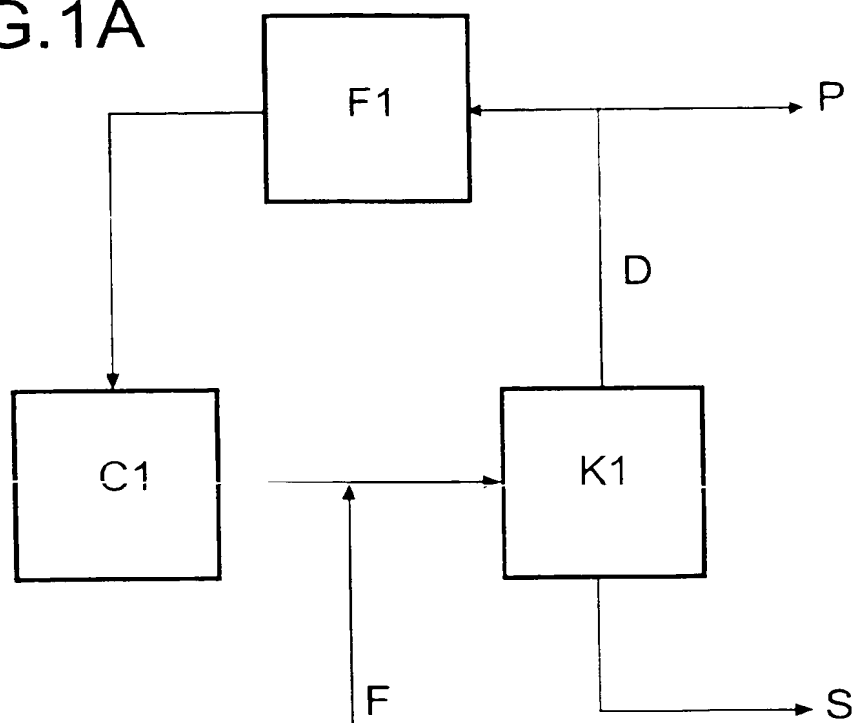
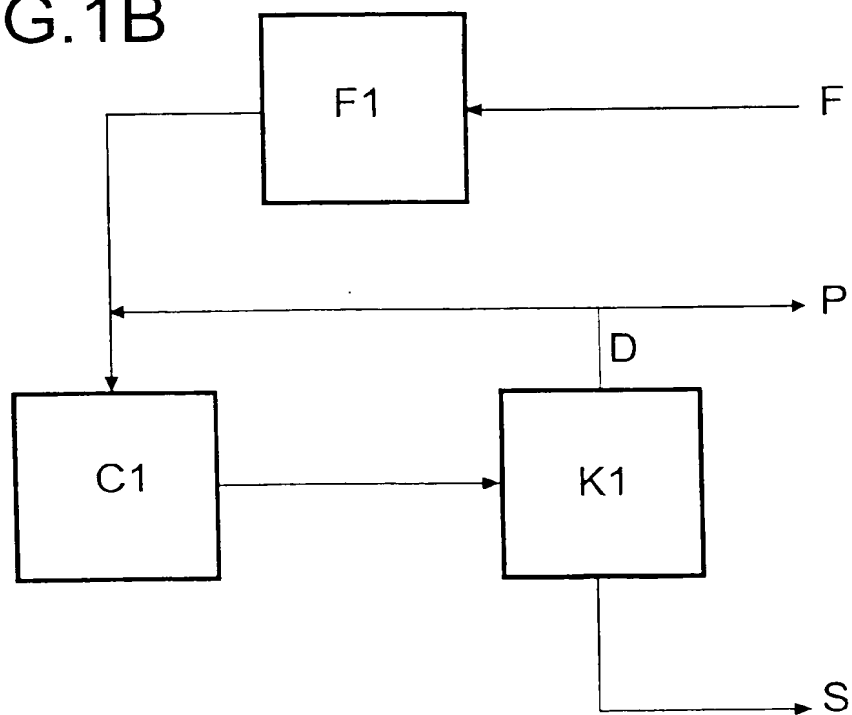


FIG.1B



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/01578

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C2/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application claims -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2000

Date of mailing of the international search report

16/05/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2240, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van Geyt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/01578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D	03-12-1998
		WO 9514647 A	01-06-1995
		EP 0730567 A	11-09-1996
		ES 2122510 T	16-12-1998
		JP 9505618 T	03-06-1997
		US 5849972 A	15-12-1998

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Inte. Aktenzeichen

PCT/EP 00/01578

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C2/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Mai 2000

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/05/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 00/01578

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D	03-12-1998
		WO 9514647 A	01-06-1995
		EP 0730567 A	11-09-1996
		ES 2122510 T	16-12-1998
		JP 9505618 T	03-06-1997
		US 5849972 A	15-12-1998